

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06210176 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 08 . 94**

(51) Int. Cl

B01J 27/053
C07B 61/00
C07C 5/27
C10G 35/04

(21) Application number: **05020826**

(22) Date of filing: **14 . 01 . 93**

(71) Applicant: **NIPPON OIL CO LTD**

(72) Inventor: **INO TAKASHI**
ENOMOTO TOSHIYUKI
NAKATSUKA YASUO

(54) **CATALYST FOR ISOMERIZATION OF HYDROCARBON**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a catalyst for isomerization of hydrocarbon having excellent performance even at a low temp. especially to the isomerization of 4-6C paraffin hydrocarbons.

CONSTITUTION: This catalyst for isomerization of hydrocarbon consists of a catalyst obtd. by carrying a compd. contg. a sulfuric acid radical or a precursor thereof on oxide or hydroxide of zirconium and/or titanium and a catalyst obtd. by carrying a group VIII metal on a porous material.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-210176

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月 2 日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|-----------|-----|--------|
| B 0 1 J 27/053 | | Z 9342-4G | | |
| C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 | | | |
| C 0 7 C 5/27 | | 9280-4H | | |
| C 1 0 G 35/04 | | 6958-4H | | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-20826

(22)出願日 平成 5 年(1993) 1 月14日

(71)出願人 000004444

日本石油株式会社
東京都港区西新橋 1 丁目 3 番12号

(72)発明者 井野 隆

神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 榎本 敏行

神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 中塚 康夫

神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(74)代理人 弁理士 秋元 輝雄

(54)【発明の名称】 炭化水素の異性化触媒

(57)【要約】

【目的】 炭化水素類の異性化触媒であって、特にC 4
～C 6 のパラフィン系炭化水素類の異性化に対して低温
でも優れた性能を有する炭化水素類の異性化触媒を提供
する。

【構成】 ジルコニウムおよび／またはチタンの酸化物
あるいは水酸化物に硫酸根あるいは硫酸根の前駆体を含
有する化合物を担持させた触媒と多孔性物質に第VIII族
金属を担持させた触媒とからなることを特徴とする炭化
水素の異性化触媒により目的を達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニウムおよび／またはチタンの酸化物あるいは水酸化物に硫酸根あるいは硫酸根の前駆体を含有する化合物を担持させた触媒と多孔性物質に第VII族金属を担持させた触媒とからなることを特徴とする炭化水素の異性化触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭化水素類の異性化触媒に関し、特にC4～C6のパラフィン系炭化水素類の異性化に対して優れた性能を有する炭化水素類の異性化触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 直鎖パラフィンを主体とする炭化水素類、例えば直留ナフサ、脱硫ナフサ、水素化分解ナフサ等是一般にオクタン価が低くガソリン基材としての価値が低い。これら低オクタン価ナフサのオクタン価を高める対策として、これらナフサの重質留分である重質ナフサを接触改質して芳香族に富んだ炭化水素類に転化する方法あるいは軽質ナフサを異性化して分岐鎖のある側鎖パラフィンを主体とした炭化水素類に転化する方法が採用されている。

【0003】 しかし一方で、最近の環境問題の高まりから、自動車ガソリン中の芳香族分、オレフィン分を低下させようという動きがある。その場合、接触改質ガソリンの使用量は制約を受けることとなり、高オクタン価ガソリンを得るための異性化反応の重要性は益々増加する。

【0004】 このような異性化反応の触媒は強い酸強度を有していることが必要であり、そのようなものとして塩化アルミニウムが最もよく知られており、工業的に使用されている。しかし、この系の触媒の場合、触媒の取り扱いが難しく、装置腐食の点でも問題がある。また、IV族金属酸化物あるいは水酸化物に硫酸根を担持することにより固体超強酸が得られ、これが炭化水素類の異性化反応に対して触媒活性を有することが知られている

(特公昭59-6181号公報)。またこのような固体超強酸にVIII族金属を担持することにより、触媒活性が向上し触媒寿命も延びることが知られている(例えば、特開昭61-263932号公報、特開昭61-153140号公報)。この触媒を用いることにより、200℃でn-ペンタンを平衡組成にまで異性化することができる。しかし、この触媒は固体超強酸上にVIII族金属が担持されているため、担持金属と固体酸点との相互作用により固体超強酸の酸性度が金属担持前よりも減少するという問題がある。直鎖パラフィンの異性化は熱力学上低温ほど側鎖パラフィンの生成に有利であり、よりオクタン価の高い生成物を得るためには更に低温で反応を行う必要がある。そのためには、更に活性の高い触媒が必要であり、上記触媒の活性ではまだ不十分である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、低温でも高い触媒活性を有する炭化水素類の異性化触媒を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、炭化水素の異性化触媒について鋭意研究をした結果、2種の特定の触媒を混合して用いることにより低温でも高い触媒活性を示すことを見だし本発明を成すに至った。すなわち、本発明はジルコニウムおよび／またはチタンの酸化物あるいは水酸化物に硫酸根あるいは硫酸根の前駆体を含有する化合物を担持させた触媒(以下触媒Iという)と多孔性物質に第VIII族金属を担持させた触媒(以下触媒IIという)とからなることを特徴とする炭化水素の異性化触媒に関する。

【0007】 本発明でいう触媒Iはジルコニウムおよび／またはチタンの酸化物あるいは水酸化物に硫酸根あるいは硫酸根の前駆体を含有する化合物を担持させた触媒である。担持方法は通常の方法が用いられる。例えば、硫酸根あるいは硫酸根の前駆体を含有する化合物を含む水、アルコール、カルボン酸等の水溶液(含浸液という)をジルコニウムおよび／またはチタンの酸化物あるいは水酸化物(担体という)に含浸させる。含浸後、好ましくは100～130℃で乾燥するか、あるいは、好ましくは100～130℃で乾燥後、好ましくは250～800℃、さらに好ましくは400～700℃で焼成する。焼成することにより超強酸性が発現する。この焼成は触媒IIと混合・成形した後に行ってもよい。

【0008】 含浸液中の硫酸根あるいは硫酸根の前駆体を含有する化合物の濃度は化合物によって異なるが、硫酸の場合には、0.01～18Nが好ましく、さらに0.05～12Nが好ましく、特に0.1～10Nが好ましい。硫酸根の担持量は触媒当たり0.5～15重量%が好ましく、さらに1～10重量%が好ましい。担持量が0.5重量%未満であると硫酸根を加えた効果が現れず、15重量%を越えると触媒の表面積が小さくなる。

【0009】 触媒IのBET表面積は10m²/g以上が好ましく、さらに50m²/g以上が好ましい。触媒Iの酸強度(ハメット指示薬)はH0<-5が好ましく、さらにH0<-10が好ましい。触媒Iの強酸度がH0>-5の場合、強酸度が弱く十分な異性化活性が得られない。

【0010】 前記のジルコニウムあるいはチタンの酸化物あるいは水酸化物は通常の方法で作られる。例えば、ジルコニウムあるいはチタンの酸塩と塩基性物質との反応、あるいはジルコニウムあるいはチタンのアルコキシドの加水分解により得られるジルコニアヒドロゲルあるいはチタニアヒドロゲルを100～150℃で乾燥あるいは乾燥および500～700℃で空気焼成することにより得られる。上記酸塩としては、四塩化ジルコニウ

ム、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、四塩化チタン、硝酸チタン、オキシ硝酸チタン、硫酸チタン、オキシ硫酸チタン等が用いられ、上記アルコキシドとしてはジルコニウムあるいはチタンのメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等が用いられる。また上記塩基性物質としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、尿素、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム等が用いられる。

【0011】前記の硫酸根あるいは硫酸根の前駆体を含む化合物としては、硫酸、硫酸アンモニウム、硫酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、硫酸チタン、オキシ硫酸チタン、スルホン酸類、スルホン酸塩類、アミン硫酸塩、チオフェン類、メルカプタン類、サルファイド類が好ましく用いられ、特に硫酸および硫酸アンモニウムが好ましく用いられる。

【0012】本発明でいう触媒IIは多孔性物質に第VIII族金属を担持させた触媒である。担持方法は通常の方法が用いられる。例えば、含浸法、イオン交換法が挙げられる。第VIII族金属の担持量は触媒当り0.1~50重量%が好ましく、さらに0.5~10重量%が好ましい。担持量が0.1重量%未満であると加えた効果が現れず、50重量%を越えると触媒の表面積が小さくなる。触媒IIのBET表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、さらに $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。

【0013】前記の多孔性物質としては、表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の多孔性の炭素質物質あるいは金属酸化物あるいは水酸化物であり、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアあるいはそれらの水和物およびゼオライト、活性炭、カーボンブラック等が挙げられるが、特に活性炭およびシリカが好ましく用いられる。

【0014】該多孔性物質に担持されるVIII族金属としては、鉄、ニッケル、コバルト、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウムが挙げられるが、白金、パラジウムが特に好ましく用いられる。VII族金属の担持方法は通常の含浸法、イオン交換法等により行うことができる。上記多孔性担持に対するVIII族金属の担持量は0.1~50wt%の範囲が好ましく、0.5~10wt%の範囲がさらに好ましい。

【0015】本発明では、別々に調製した触媒Iと触媒IIを混合・成形して異性化触媒とする。触媒Iと触媒IIを混合する場合、両触媒はできるだけ細かく粉砕することが好ましく、それぞれの触媒の平均粒径は $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。これらの両触媒は粉体の混合に用いられる通常の混合機で混合できる。次に混合した両触媒を成形する。成形方法としては、例えば打錠成形、押し出し成形、マルメライザー等の通常の成形方法が挙げられる。成形の際、必要に

応じて成形助剤あるいはバインダーを添加してもよい。成形することにより両触媒の密着性が良くなり、触媒性能が向上する。

【0016】本発明中の触媒中の触媒Iの割合は50~98wt%の範囲が好ましく、65~90wt%の範囲がさらに好ましい。また触媒IIの割合は2~50wt%の範囲が好ましく、10~35wt%の範囲がさらに好ましい。

【0017】本発明の触媒は炭化水素類の異性化であるならばどのような反応に対しても有効であるが、好ましくはC4~C12、特に好ましくはC4~C6の軽質直鎖パラフィン炭化水素類の側鎖パラフィン炭化水素類への異性化に対して有効である。

【0018】本発明の触媒を用いて行う異性化反応の反応条件は、反応温度が50~300℃で、液空間速度(LHSV)が0.1~50hr⁻¹、反応圧力が1~50kgf/cm²、水素/油比が0.5~10mol/molの範囲であることが好ましい。

【0019】

【実施例】次に本発明の実施例等について説明するが、本発明の主旨を逸脱しない限り本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1) オキシ塩化ジルコニウム100gを1000ccの純水に溶解し、これに2Nのアンモニア水を滴下し、水酸化ジルコニウムの沈殿を生成させた。沈殿終了時のpHは10であった。こうして得られた沈殿物を2時間攪拌した後、濾過し、濾液に塩素イオンが検出されなくなるまで純水で洗浄した。洗浄後のケーキを120℃で一昼夜乾燥した後、これを1Nの希硫酸500ccに5分間浸漬し、その後それを濾過し、120℃で乾燥し、さらに600℃で3時間空気焼成した。得られた硫酸根の担持量は11重量%、BET表面積は $118\text{ m}^2/\text{g}$ 、酸強度(ハメット指示薬)は $-12.7 < \text{H}0 < -11.4$ の範囲であった。パラジウム担持量が4wt%である市販のPd/活性炭(BET表面積 $850\text{ m}^2/\text{g}$)1gと上記硫酸根担持ジルコニア9gを乳鉢でよく混合し、その後打錠成形機で $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ のペレットに成形した。これを再び粉砕して $250 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に整粒した。これを触媒Aとする。固定床式マイクロリアクターに触媒Aを5g充填し、n-ペンタンの異性化反応を行った。反応条件は、反応温度が100℃、反応圧力が 20 kgf/cm^2 、 $\text{H}_2/\text{n-ペンタン}$ 比が 1.5 mol/mol 、LHSVが10である。反応結果を表1に示す。

【0020】(実施例2) 白金担持量が2wt%である市販のPt/シリカ(BET表面積 $180\text{ m}^2/\text{g}$)2.5gと実施例1で調製した硫酸根担持ジルコニア7.5gを乳鉢でよく混合し、その後打錠成形機で $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ のペレットに成形した。これを再び粉砕して $250 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に整粒した。これを触媒Bと

する。触媒Bを用いて、実施例1と同様の方法でn-ペンタンの異性化反応を行った。反応結果を表1に示す。

【0021】(実施例3) オキシ塩化ジルコニウム75gと四塩化チタン44.2gを1500ccの純水に溶解し、これに2Nのアンモニア水を滴下し、水酸化ジルコニウムと水酸化チタンの混合物の沈殿を生成させた。沈殿終了時のpHは10であった。以下、実施例1と同様の方法で洗浄・乾燥し、硫酸根を担持した。これを600℃で3時間空気焼成した。得られた硫酸根の担持量は8.8重量%、BET表面積は108m²/g、酸強度(ハメット指示薬)は-11.4<H0<-5.6の範囲であった。白金担持量が2wt%である市販のPt/シリカ(BET表面積180m²/g)2.5gと上記硫酸根担持ジルコニア・チタニア7.5gを乳鉢でよく混合し、その後打錠成形機で2mm×2mmのペレットに成形し、これを再び粉砕して250~500μmの範囲に整粒した。これを触媒Cとする。触媒Cを用いて、実施例1と同様の方法でn-ペンタン異性化反応を行った。反応結果を表1に示す。

【0022】(実施例4) 四塩化チタン75gを1000ccの純水に溶解し、これに2Nのアンモニア水を滴下し、水酸化チタンの混合物の沈殿を生成させた。沈殿終了時のpHは10であった。以下、実施例1と同様の方法で洗浄・乾燥し、硫酸根を担持した。これを600℃で3時間空気焼成した。得られた硫酸根の担持量は5.4重量%、BET表面積は109m²/g、酸強度*

* (ハメット指示薬)は-11.4<H0<-5.6の範囲であった。白金担持量が2wt%である市販のPt/シリカ(BET表面積180m²/g)2.5gと上記硫酸根担持チタニア7.5gを乳鉢でよく混合し、その後打錠成形機で2mm×2mmのペレットに成形した。これを再び粉砕して250~500μmの範囲に整粒した。これを触媒Dとする。触媒Dを用いて、実施例1と同様の方法でn-ペンタン異性化反応を行った。反応結果を表1に示す。

【0023】(比較例1) 実施例1と同様の方法で水酸化ジルコニウムを調製し、やはり実施例1と同様の方法でこれに硫酸根を担持した。その後120℃で乾燥しただけで、空気焼成は行わなかった。次に、この硫酸根担持水酸化ジルコニウムに、塩化白金酸の水溶液を用いてポアフィリング法により白金を0.5wt%担持した。これを120℃で乾燥した後、600℃で3時間空気焼成した。得られた硫酸根の担持量は10.3重量%、BET表面積は88m²/g、酸強度(ハメット指示薬)は-12.7<H0<-5.6の範囲であった。これを粉砕して250~500μmの範囲に整粒した。これを触媒Eとする。触媒Eを用いて、実施例1と同様の方法でn-ペンタン異性化反応を行った。反応結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

| 触媒 | A | B | C | D | E |
|------|----|----|----|----|----|
| 転化率% | 70 | 67 | 65 | 51 | 37 |

【0025】これより明らかに、触媒Iと触媒IIを別々に調製しそれを混合した触媒(触媒A~D)のほうが、硫酸根とVIII族金属を同一担体に担持した触媒(触媒E)よりも異性化活性が高いことがわかる。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、炭化水

素類の異性化触媒に関するものであり、特にC4~C6のパラフィン系炭化水素類の異性化に対して低温でも優れた活性を有する。本発明の異性化触媒は環境問題のない高オクタン価ガソリンを得るための異性化反応に用いることができるので産業上の利用価値が高い。